

Beschreibung

Verfahren zur Erzeugung einer Information, Trägerkörper, in dem die Information erzeugt wird, sowie Verwendung eines derartigen Trägerkörpers

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Erzeugung einer Information. Sie betrifft weiter einen Trägerkörper, in dem die Information erzeugt wird, sowie eine Verwendung eines derartigen Trägerkörpers.

Zur Erzielung farbigen Information sind photochemische Reaktionen direkt oder indirekt Bestandteil des täglichen Lebens. Prozesse im Rahmen der klassischen Silberhalogenid-Photographie beinhalten entweder nasschemische Arbeitsschritte, wie das Entwickeln und Fixieren in entsprechenden Bädern, oder Arbeiten mit organischen Farbstoffsystemen, wie z.B. bei Polaroid-Sofortbildern, die allerdings üblicherweise nicht lichtecht sind.

Im Zuge der Halbleiterentwicklung aber auch bei der computergestützten Erstellung von Prototypen (Rapid-Prototyping, Rapid Tooling) hat sich eine Vielzahl an sogenannten Photoresistmaterialien oder Photoprepolymeren am Markt etabliert (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2002 Electronic Release, Stichwort Photoresists). Dabei handelt es sich im weitesten Sinne um sogenannte Prepolymere, die aufgrund photochemischer Reaktionen polymerisieren, vernetzen oder aushärten und erst in einem nachfolgenden Schritt durch Auswaschung mit Lösungsmitteln, wie bei der Photolithographie, oder sich mit Veränderung der z-Koordinate, wie beim Rapid-Prototyping, als separate Information vom Hintergrund abheben, wobei in x-y-Richtung geschrieben wird.

Um bei den oben genannten Verfahren eine vergleichsweise hohe Ortsauflösung und damit auch eine höhere Daten- und Informationsdichte zu erzielen, werden in der Regel Laser eingesetzt. Übliche Laserbeschriftungsmethoden finden bei der Herstellung von Ausweisen, Führerscheinen, Bankkarten, Kreditkarten oder dergleichen aus Kunststoff ein großes Anwendungsfeld.

- 2 -

Aus der DE 29 07 004 C2 ist bekannt, visuell lesbare Informationen auf Ausweiskarten mittels Laserstrahlung aufzubringen. Dabei wird die Information durch eine Verkohlungs- und/oder Carbonisierung des Kunststoffmaterials sichtbar, wobei die Information sich schwarz oder grau vor einem anders farbigen Hintergrund, z.B. opak oder transparent, abhebt. Andere Farben lassen sich damit nicht erzeugen. Dabei ist die Laserbeschriftung gegenüber anderen Beschriftungsverfahren gegenüber Fälschungen oder Manipulationen sicherer, weil sie nachträglich auch in innen liegenden Schichten durchgeführt werden kann.

Darüber hinaus ist es auch bekannt, mittels Laserstrahlung zu gravieren, insbesondere ist es möglich, einzelne Schichten eines mehrschichtigen Kartenkörpers lokal abzutragen. Dieser Umstand wird gemäß DE 30 48 733 C2 ausgenutzt, um verschieden farbige Informationen auf Ausweiskarten aufzubringen. Dabei wird ein mehrschichtiger Kartenkörper verwendet, dessen Schichten unterschiedlich farbig sind. Durch das lokale Abtragen einzelner Schichten durch Laserstrahlung wird die darunter liegende anders farbige Schicht sichtbar. Dies Verfahren zur Beschriftung von kartenförmigen Datenträgern hat jedoch unter Umständen den Nachteil, dass die Oberfläche des Datenträgers durch das Abtragen beschädigt wird.

Aus der DE 44 17 343 A1 ist bekannt, in eine Ausweiskarte einen einfarbigen Anteil und/oder Grau- und Schwarzanteil eines Bildteiles lasertechnisch einzubringen und deckungsgleich bezüglich des Bildes einen dieses ergänzenden Farbbildteil darüber insbesondere im Thermotransferverfahren aufzubringen. Bei letzterem werden punktförmige Elektroden einer Thermodruckerzeile elektrisch gesteuert erhitzt, so dass die Farbschicht eines zwischen der Thermodruckerzeile und der Deckschicht eingebrachten Farbfolie oder Mehrfarben-Farbfolie punktwise aufschmilzt und/oder verdampft und auf der Deckschicht angelagert wird. Die unterschiedliche Bearbeitung der Karte mit hochtechnischen Vorrichtungen erzeugt eine hohe Farbtiefe, die eine Fälschung mittels verbreiteter Farbkopier- und Farbdrucktechniken erschwert, bedingt allerdings ein apparativ aufwendiges Verfahren.

- 3 -

Die DE 199 55 383 A1 beschreibt ein Verfahren zum Aufbringen von farbigen Informationen auf einen Gegenstand mittels Laserstrahlung mit mindestens zwei verschiedenen Wellenlängen, wobei durch wellenlängenselektives Ausbleichen einzelner organischer Pigmente infolge subtraktive Farbmischung die Farbe der Schicht eingestellt werden kann.

Auch in der DE 100 11 486 A1 wird ein kartenförmiger Datenträger und ein Verfahren zur Herstellung desselben beschrieben, der das Aufbringen von farbigen Informationen mittels der Laserbearbeitung ermöglicht, ohne die Oberfläche des Datenträgers zu beschädigen. Dabei wird eine Schicht durch die Laserstrahlung lokal vollständig ausgebleicht, so dass die Schicht für sich allein im Laserschreibfleck zumindest nahezu transparent ist. Auf diese Art und Weise kann ein ursprünglich schwarzer, grau oder dunkel brauner Fleck rot, blau oder grün eingestellt werden, je nachdem, welche der lasersensitiven Schichten in dem Sandwich-Aufbau gebleicht werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Erzeugung einer Information in und/oder auf einem Trägerkörper anzugeben, die mit einfachen Mitteln eine besonders gegenüber Licht und Feuchtigkeit besonders hohe Langzeitbeständigkeit aufweist. Des Weiteren soll ein für dieses Verfahren besonders geeigneter Trägerkörper bereitgestellt sowie eine Verwendung eines derartigen Trägerkörpers angegeben werden.

Bezüglich des Verfahrens wird diese Aufgabe erfindungsgemäß gelöst, indem für eine Anzahl von im und/oder auf dem Trägerkörper vorgehaltenen Ausgangsstoffen in einem lokalisierten Teilbereich des Trägerkörpers durch Laserbestrahlung diejenigen Reaktionsbedingungen eingestellt werden, die die Ausgangsstoffe zu einer Synthesereaktion veranlassen.

Die Erfindung geht dabei von der Überlegung aus, dass in bisherigen Systemen die Langzeitstabilität der Information unter anderem dadurch begrenzt ist, dass Farbumsetzungsreaktionen auch ohne gezielte und gewollte Aktivierung, z.B. durch eingestrahktes Sonnenlicht, ungesteuert fortgesetzt werden. Diese Aktivierung kann durch statistische Anregungen einer üblicherweise eingesetzten Dissoziationsreaktion geschehen, da bei

- 4 -

einer Dissoziationsreaktion, bei der lediglich ein Ausgangsstoff erforderlich ist, die notwendigen Reaktionsbedingungen für den Zerfall des Moleküls in einfachere Moleküle, Atome, Ionen oder Radikale vergleichsweise einfach erreichbar sind. So kann z.B. ein Ausbleichen durch photochemische Zersetzung, die bis zur Zerstörung sowohl der Information als auch des Trägerkörpers führen kann, eintreten. Das Konzept zur Erzeugung einer langzeitbeständigen Information stellt daher gerade eine Abkehr von derartigen einfachen Entfärbungsprozessen dar. Eine Erhöhung der Langzeitstabilität der Information ist gerade dadurch zu erzielen, dass die Wahrscheinlichkeit für nachfolgende, statistisch ausgelöste Umsetzungsprozesse konsequent verringert wird. Dies ist erreichbar durch eine gezielte Steigerung der Komplexität der eingesetzten Umsetzungsreaktion mit entsprechend höheren, schwieriger erfüllbaren Reaktionsbedingungen. Für eine dementsprechend erhöhte Komplexität der Reaktionsvorgänge ist daher die Nutzung von Reaktionstypen vorgesehen, die auf der Verwendung einer Mehrzahl von Ausgangsstoffen oder anderer komplexer Reaktionsparameter beruhen. Die Erzeugung einer gegenüber Licht und Feuchtigkeit beständigen Information wird vielmehr anstelle destruktiver Prozesse oder einer Dissoziation durch synthetische Prozesse erreicht.

Als derartige Synthesereaktionen kommen vorzugsweise Additionen, Eliminierungen, Substitutionen und insbesondere Redox- sowie Komplexbildungsreaktionen in Betracht. Bei der Addition werden Atome oder Atomgruppen an eine Mehrfachbindung angelagert. Bei der Eliminierung als Umkehrung der Addition werden aus einem Molekül Atome oder Atomgruppen abgetrennt, ohne dass gleichzeitig andere an deren Stelle treten. Die Substitution ist gekennzeichnet durch den Ersatz eines Atoms oder einer Atomgruppe in einem Molekül durch andere Atome oder Atomgruppen, wobei eine kovalente Bindung mit einem Partner gelöst und anschließend eine mit einem anderen Partner geknüpft wird. Die Redoxreaktion ist gekennzeichnet durch die Elektronenabgabe des einen Partners (Reduktionsmittel) und die Elektronenaufnahme des anderen Partners (Oxidationsmittel). Bei Komplexbildungsreaktionen wird ein Zentralatom oder -ion von mehreren anderen Atomen, Ionen oder Molekülen, den sogenannten Liganden, in räumlich regelmäßiger Anordnung umgeben.

Mit diesen synthetischen Vorgängen werden vergleichsweise anspruchsvolle oder komplexe Anforderungen an die Reaktionsbedingungen und an die Reaktanden und gestellt.

5 Als Reaktionsbedingungen haben insbesondere eine ausreichend hohe Reaktions-
temperatur, eine Freisetzung reaktiver Ausgangsstoffe oder aktivierter Molekülspe-
zies in für die Reaktion ausreichender Anzahl und/oder eine ausreichend hohe Teil-
chenbeweglichkeit der Reaktionspartner eine besondere Bedeutung. Diese Reaktions-
bedingungen können dadurch vollzogen werden, dass durch Laserlicht ortsaufgelöst
10 eine thermische Energie eingebracht wird, die die Aktivierungsenergie des Prozesses
bereitstellt. Durch die thermische Energie wird die Mobilität der Ausgangsstoffe im oder
auf dem Trägerkörper verbessert und damit die Reaktionswahrscheinlichkeit so stark
erhöht, dass ein ausreichender Reaktionsumsatz erreicht wird. Außerdem ermöglicht
die Bestrahlung mit Laserlicht, dass reaktionshemmende Umgebungen aufgebrochen
15 werden und somit die Ausgangsstoffe als Reaktanden überhaupt erst verfügbar ge-
macht werden.

Ohne Energiezufuhr sollten die im Trägerkörper vorgehaltenen Ausgangsstoffe zur
Erzeugung einer haltbaren Information nicht zu einer Eigenschafts- oder Stoffände-
20 rung veranlasst werden können. Ihre statistische Reaktionswahrscheinlichkeit sollte
also beispielsweise gegenüber den Reaktionspartnern eines Bleichprozesses abge-
senkt sein. Dafür dürfte unter normalen Umgebungsbedingungen weder die Aktivie-
rungsenergie, die notwendig ist, um aus den Ausgangsstoffen reaktive Molekülspezies
zu erzeugen, erreicht werden, noch sollten die reaktiven Molekülspezies unter nor-
25 malen Bedingungen in ausreichender lokaler Konzentration vorhanden sein, um eine
Reaktion zu initiieren oder sogar einen vollständigen Reaktionsumsatz zu erreichen.
Eine weitere Bedingung für geeignete Ausgangsstoffe ist eine Inertheit gegenüber
dem Trägerkörper selber, so dass dieser nicht durch die Ausgangsstoffe nachhaltig
verändert und dadurch gegebenenfalls geschädigt oder unbrauchbar gemacht wird.
30 Als im Trägerkörper vorgehaltenen Ausgangsstoffe kommen daher grundsätzlich
Stoffgemische oder -verbindungen aller Elemente des Periodensystems in Betracht,
die für einen derart „robusten“ Einsatz ertüchtigt sind. In besonderem Maße werden
diese Kriterien vorzugsweise von ausgewählten anorganischen Stoffgemischen erfüllt,

- 6 -

da diese vergleichsweise wenig im Trägerkörper migrieren und Reaktionen unter Stoff- oder Eigenschaftsänderung üblicherweise nur bei hohen Temperaturen von mehreren hundert Grad Celsius, wie z.B. im Inneren einer Bunsenbrennerflamme, zeigen.

5

Zur Detektion der durch Laserbestrahlung veranlassten Eigenschafts- oder Stoffänderung der Ausgangsstoffe bietet sich zweckmäßigerweise die Änderung ihrer Absorptionseigenschaften bezüglich der Wellenlängen im Ultraviolett- bis Infrarot-Bereich an. Für eine besonders einfache Detektion werden vorteilhafterweise die Ausgangsstoffe

10 derart gewählt, dass sie zu einer Synthesereaktion unter Farbänderung veranlasst werden. Mithin wird vorzugsweise eine farbige Information erzeugt.

10

Für eine oder mehrere nach Bedarf ausgewählte farbige Information oder Informationen werden die Ausgangsstoffe der Synthesereaktionen unterschiedlicher Farbänderungen vorzugsweise derart gewählt, dass das Produkt der jeweiligen Synthesereaktion

15 jeweils einer Grundfarbe eines CMYK-Farbschemas für Cyan, Magenta, Yellow und Kontrast oder Schwarz zugeordnet ist. Damit können bei geeigneter Kombination Mono- oder Mischfarben erzeugt werden.

15

Um grafisch besonders vielfältige Farbmuster und -variationen im Trägerkörper zu ermöglichen, werden die Ausgangsstoffe von Synthesereaktionen unterschiedlicher Farbänderungen vorzugsweise in voneinander abgegrenzten Volumensegmenten im Trägerkörper vorgehalten.

20

Zur Erzeugung verschieden farbiger Informationen und Informationen in einem Trägerkörper mit einer vergleichsweise hohen Farbtiefe, insbesondere auch im Hinblick auf eine gegenüber Fälschungen und Manipulationen besonders sichere Laserbeschriftung, ist neben der äußeren farblichen Gestaltung diesbezüglicher Trägerkörper auch eine innere farbliche Gestaltung zweckmäßig. Daher werden die unterschiedlichen

25 Farbreaktionen zugeordneten Ausgangsstoffe vorzugsweise in voneinander abgegrenzten Schichten im Trägerkörper vorgehalten.

30

- 7 -

Um eine vorzeitige Reaktion der Ausgangsstoffe ohne Anregung durch Laserbestrahlung zu verhindern, ist zweckmäßiger Weise eine diese Reaktion unterbindende Schutzvorrichtung oder -maßnahme vorgesehen. Aus diesem Grund wird vorzugsweise zumindest einer der Ausgangsstoffe im Trägerkörper gekapselt vorgehalten, wobei die Verkapselung vorteilhafterweise derart gewählt ist, dass sie durch die Laserbestrahlung aufgebrochen wird und den betreffenden Ausgangsstoff als Reaktionspartner freigibt. Dafür ist die Verkapselung vorzugsweise derart ausgestaltet, dass sie die Laserstrahlung selbst absorbiert. Damit ist eine zeitlich und örtlich gezielte Erzeugung einer Information gewährleistet.

Zur gezielten Fokussierung der Laserbestrahlung direkt auf zumindest einen Ausgangsstoff, insbesondere, wenn dieser allein nicht oder nur unzureichend für die Absorption der Laserstrahlung geeignet ist, oder zur Reduzierung der erforderlichen Laserenergie sind im Trägerkörper vorzugsweise die Laserbestrahlung absorbierende Hilfsstoffe oder -schichten eingebettet. Als absorbierende Hilfsstoffe kommen beispielsweise ein Glimmer-Pigment, das unter der Bezeichnung „Iridin“ oder „Mica“ im Handel erhältlich ist, u.a. in Betracht. Dadurch wird das auf den Hilfsstoff eingestrahlte Laserlicht über Interferenz- oder Spiegeleffekte zu dem ausgewählten Ausgangsstoff transferiert. Dies führt an dieser Stelle zu einer lokalen Temperaturerhöhung, einem sogenannten hot-spot oder einer heißen Stelle, und somit zu einer Anregung zumindest eines Ausgangsstoffs mit üblicherweise zumindest einem weiteren Ausgangsstoff, so dass diese in Wechselwirkung treten und eine Synthesereaktion eingehen.

Um die Aktivierungsenergie der Reaktionspartner herabzusetzen, sind im Trägerkörper vorzugsweise katalytisch wirkende Partikel eingebettet. Dadurch ist es abhängig von den ausgewählten Ausgangsstoffen möglich, eine vergleichsweise niedrige Laserenergie oder sogar einen vergleichsweise leistungsarmen Laser einzusetzen. Die katalytischen Elemente können insbesondere aus der 8. Nebengruppe, den sogenannten Platinmetallen stammen. Feinverteiltes Platin, Rhodium, Palladium oder Mischungen davon können analog zu ihrem Einsatz in Abgaskatalysatoren insbesondere Redoxreaktionen katalysieren. Denkbar wäre auch eine Zersetzung eines Platinkomplexes, wie beispielsweise eine Dekomplexierung des orangeroten $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$. Durch eine Zersetzung des $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$ ließe sich einerseits elementares Platin als Katalysator gewinnen

- 8 -

oder bei höherer Konzentration sogar eine Schwärzung infolge feinverteilten Platins generieren.

5 Für eine besonders einfache Erzeugung einer Information in einem Trägerkörper mit einem gering gehaltenen apparativen und technischen Aufwand und für eine hohe Ortsauflösung und damit auch eine höhere Daten- und Informationsdichte zu erzielen, sind vorzugsweise alle zur Beschriftung von Dokumenten handelsüblichen Laser mit Emissionen vom UV- bis IR-Bereich einsetzbar, z.B. mit Emissionen von 190 nm für eine Photolithographie oder mit Emissionen von 10 µm für eine Verpackungsbeschriftung
10 mit einem CO₂-Laser. In besonders vorteilhafter Ausgestaltung der Beschriftung wird ein Nd:YAG-Laser mit einer Emission von 1064 nm eingesetzt.

In besonders vorteilhafter Ausgestaltung sind bei dem Verfahren als Grundkomponenten des Trägerkörpers vorzugsweise die Laserbestrahlung nicht absorbierende Stoffe,
15 wie Papier, Kunststofffolien und/oder eine Farb-, Kleber- und/oder Lackschicht vorgesehen, die vorteilhafterweise zur fälschungssicheren Kennzeichnung oder zur maschinellen Verifizierung und gleichzeitigen Entwertung der Dokumente, beschriftet oder markiert werden.

20 In besonders vorteilhafter Ausgestaltung des Verfahrens werden die im und/oder auf dem Trägerkörper vorgehaltenen Ausgangsstoffe vorzugsweise als zusätzliches Additiv bei Folienherstellungsverfahren, wie dem Kalandrieren, Extrudieren oder Filmgießen, oder bei der Papierherstellung in die Papierpulpe eingebracht und/oder vorteilhafterweise durch Beschichtungsverfahren, wie Streichen, Spritzen, Sprühen, Coaten,
25 Tauchen, und/oder durch Druckverfahren, wie Offset, Stahlstichdruck, Rastertiefdruck, Flexodruck, Siebdruck, indirekter Hochdruck, Thermotransferdruck, Elektrofotografie und Ink-Jet Verfahren in und/oder auf den Trägerkörper gebracht.

30 Bezüglich des Trägerkörpers wird die genannte Aufgabe gelöst, indem in und/oder auf ihm eine Anzahl von Ausgangsstoffen derart vorgehalten ist, dass laserinduziert die Reaktionsbedingungen für eine Synthesereaktion der Ausgangsstoffe einstellbar sind.

Als Grundkomponenten des Trägerkörpers sind vorzugsweise die Laserbestrahlung nicht absorbierende Stoffe, wie Papier, Folien, insbesondere thermoplastische Kunststoffe, und/oder eine Farb-, Kleber- und/oder Lackschicht vorgesehen.

5 Zur Detektion der durch Laserbestrahlung veranlassten Eigenschafts- oder Stoffänderung der Ausgangsstoffe bietet sich zweckmäßigerweise die Änderung ihrer Absorptionseigenschaften bezüglich der Wellenlängen vom Ultraviolett-Bereich über den sichtbaren Bereich bis zum Infrarot-Bereich an. Für eine besonders einfache Detektion werden vorteilhafterweise die Ausgangsstoffe derart gewählt, dass sie zu einer Synthesereaktion unter Änderung ihrer für das menschliche Auge sichtbaren Farbe veranlasst werden. Für Synthesereaktionen unter Farbreaktion sind als Ausgangsstoffe vorteil-
10 hafterweise anorganische Stoffgemische eingesetzt. Durch diese lassen sich insbesondere über Redox- oder Komplexbildungsreaktionen intensive farbige Informationen erzeugen, die besonders resistent gegenüber Licht und Feuchtigkeit u.a. sind und somit
15 auch für die Kennzeichnung von Wert- und/oder Sicherheitsdokumenten mit einem besonders hohen Maß an Fälschungssicherheit geeignet sind. Als farbige Informationen sind dabei insbesondere Wort- und Bildzeichen, wie beispielsweise Beschriftungen, Logos oder Barcodes, erzeugbar.

20 Für eine oder mehrere je nach Bedarf ausgewählte ein- oder mehrfarbige Information sind die Ausgangsstoffe im Trägerkörper vorzugsweise derart gewählt, dass das Produkt der jeweiligen Synthesereaktion jeweils einer Grundfarbe eines CMYK-Farbschemas für Cyan, Magenta, Yellow und Kontrast oder Schwarz zugeordnet ist.

25 Um den Trägerkörper besonders vielseitig einsetzen zu können, ist der Trägerkörper zweckmäßigerweise für die Erzeugung permanenter intensiver farbiger Information ausgestattet. Für ein Produkt mit der Zuordnung zu der Farbe Blau („Cyan“) sind vorzugsweise als Ausgangsstoffe MnSO_4 , KNO_3 und KOH vorgehalten. Alternativ oder kumulativ sind für ein Produkt mit der Zuordnung zu der Farbe Rot („Magenta“) vor-
30 zugsweise als Ausgangsstoffe $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und KSCN vorgehalten. Alternativ oder kumulativ zu den Farben Blau („Cyan“) und/oder Rot („Magenta“) sind für ein Produkt mit der Zuordnung zu der Farbe Gelb („Yellow“) als Ausgangsstoffe vorzugsweise Cr_2O_3 , KNO_3 und KOH vorgehalten.

Für eine Erhöhung der Vielfalt an farbigen Information, sind in Trägerkörper für ein Produkt mit der Zuordnung zu der Farbe Blau als Ausgangsstoffe vorzugsweise Cu^{2+} und NH_3 für die Reaktion zum Tetraammin-Kupferkomplex oder die Substanzen $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und Al_2O_3 und/oder für ein Produkt mit der Zuordnung zu der Farbe Grün als Ausgangsstoffe vorzugsweise $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und ZnO oder die Substanzen K_2CrO_4 und $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ vorgehalten.

Um grafisch besonders vielfältige Farbmuster und -variationen im Trägerkörper zu ermöglichen, sind die Ausgangsstoffe von Synthesereaktionen unterschiedlicher Farbänderungen vorzugsweise in voneinander abgegrenzten Volumensegmenten im Trägerkörper vorgehalten.

Zur Erzeugung verschieden farbiger Information in einem Trägerkörper mit einer vergleichsweise hohen Farbtiefe, insbesondere auch im Hinblick auf eine gegenüber Fälschungen und Manipulationen besonders sichere Laserbeschriftung, ist neben der äußeren farblichen Gestaltung diesbezüglicher Trägerkörper auch eine innere farbliche Gestaltung zweckmäßig. Daher sind die unterschiedlichen Farbreaktionen zugeordneten Ausgangsstoffe vorzugsweise in voneinander abgegrenzten Schichten im Trägerkörper vorgehalten.

Um die Laserbestrahlung direkt auf zumindest einen Ausgangsstoff, insbesondere, wenn dieser allein nicht oder nur unzureichend für die Absorption der Laserstrahlung geeignet ist, zu fokussieren, ohne den Trägerkörper mit zu hoher Laserenergie zu zerstören, sind im Trägerkörper vorzugsweise die Laserbestrahlung absorbierende Hilfsstoffe oder -schichten eingebettet.

In besonders vorteilhafter Ausgestaltung des Trägerkörpers ist in ihm für die Zuordnung zu Kontrast oder Schwarz alternativ oder kumulativ zu den Farben Blau („Cyan“), Rot („Magenta“) und/oder Gelb („Yellow“) als Hilfsstoff, der die eingestrahlte Laserstrahlung über Interferenz- oder Spiegeleffekte zu einem ausgewählten Ausgangsstoff transferiert, vorzugsweise ein Glimmer-Pigment, wie „Iridin“, aber auch einfach Titandioxid.

- 11 -

oder Kohlenstoff in der Form von Ruß oder vorteilhafterweise auch ein Farbpigment, wie Phthalocyanin, vorgehalten.

Um den Trägerkörper zeitlich und örtlich zuverlässig und flexibel einsetzen zu können, sind die in ihm für eine Synthesereaktion vorgesehenen Ausgangsstoffe vorzugsweise
5 zumindest teilweise von einer Verkapselung umhüllt, die diese Reaktion bis zur Anregung durch Laserbestrahlung hemmt. In besonders vorteilhafter Weise ist die Verkapselung dabei derart gewählt, dass sie durch die Laserbestrahlung aufgebrochen wird und den betreffenden Ausgangsstoff erst mit dem Aufbrechen als Reaktionspartner
10 freigibt. Dafür ist die Verkapselung vorzugsweise derart ausgestaltet, dass sie die Laserstrahlung selbst absorbiert.

Für eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie, insbesondere für Redoxreaktionen der im Trägerkörper vorgehaltenen Ausgangsstoffen, und zugunsten des Einsatzes eines
15 vergleichsweise leistungsarmen Lasers sind im Trägerkörper vorzugsweise katalytisch wirkende Partikel eingebettet.

Verwendung kann der derartig ausgestattete Trägerkörper zweckmäßigerweise in allen Bereichen finden, in denen es um Wert- und/oder Sicherheitsdokumente geht, im Logistikbereich oder Ticketing und für Präsentationen. Daher ist der Trägerkörper vorzugsweise als Ausweis, Führerschein, Kredit- oder Krankenkarte, Ticket oder Folie eingesetzt.
20

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, dass gerade durch die Synthesereaktion einer Anzahl von Ausgangsstoffen beständige Informationen erzeugt werden. Es lassen sich insbesondere literaturbekannte typische und empfindliche Nachweisreaktionen für Nebengruppenmetalle zu der Erzeugung besonders intensiver und gegenüber Umwelteinflüssen widerstandsfähiger farbiger Informationen einsetzen. Gerade durch Bestrahlung zumindest eines Reaktanden mit Laserlicht ist
25 eine zuverlässige Verfahrensführung ermöglicht. Die Laserbestrahlung gewährleistet dabei, dass gerade eine für die gewünschte Synthesereaktion ausreichend hohe Reaktionstemperatur bereitgestellt wird und/oder, dass die bestrahlten Substanzen ausrei-
30

- 12 -

chend stark bewegt und/oder zur Freisetzung reaktiver Molekülspezies veranlasst werden.

Des Weiteren erlaubt der Trägerkörper durch seine in besonderem Maße geeignete Ausstattung mit Verkapselungen besonders reaktiver Ausgangsstoffe, mit die Laserstrahlung absorbierenden Hilfsstoffen oder -schichten und/oder mit katalytisch wirkenden Partikeln eine gezielt gesteuerte Verfahrensführung. So ist im Trägerkörper, wenn die Ausgangsstoffe einer Synthesereaktion bereits bei Raumtemperatur oder durch Verreiben miteinander reaktiv sind, zumindest einer der Ausgangsstoffe im Trägerkörper gekapselt vorgehalten, damit die Synthesereaktion erst durch laserinduziertes Aufbrechen der Verkapselung ermöglicht wird. Während ein die Laserstrahlung nicht oder nur wenig absorbierender Ausgangsstoff indirekt über im Trägerkörper eingebettete die Laserstrahlung absorbierende Hilfsstoffe oder -schichten durch die Laserstrahlung aktiviert wird, indem die Laserstrahlung über Interferenz- oder Spiegeleffekte der Hilfsstoffe oder -schichten auf den ausgewählten Ausgangsstoff hin fokussiert wird und dort durch die lokale Temperaturerhöhung ein hot-spot entsteht, an dem der Ausgangsstoff zur Wechselwirkung mit zumindest einem weiteren Ausgangsstoff oder zur monomolekularen Reaktion gebracht wird. Im Trägerkörper eingebettete katalytisch wirkende Partikel setzen die Aktivierungsenergie der Ausgangsstoffe herab.

Ferner ermöglicht der Trägerkörper durch die Einbettung der Ausgangsstoffe von Synthesereaktionen unterschiedlicher Farbänderungen in voneinander abgegrenzten Volumensegmenten und/oder Schichten eine hohe Flexibilität bei gewünschten grafischen Ausgestaltungen in Form von vielfältigen Farbvariationen und Farbmustern. Das Verfahren zur laserinduzierten in-situ-Erzeugung von Information im Trägerkörper ermöglicht somit eine Verwendung zur Markierung oder Beschriftung von Papieren, Folien und anderen Kunststoffdokumenten, erhöht insbesondere die Fälschungssicherheit eines derart gekennzeichneten Dokuments und kann des Weiteren zur maschinellen Verifizierung und gleichzeitigen Entwertung von Dokumenten, wie z.B. von Tickets, eingesetzt werden. Somit kann das Verfahren in allen Bereichen des täglichen Lebens Anwendung finden, in denen es um das schnelle und örtlich gezielte Auf- und/oder Einbringen von bleibenden Wort- und/oder Bildzeichen u.a. geht.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird nachfolgend näher erläutert.

Im folgenden werden verschiedene Ausgangsstoffe, deren Einbau in und/oder auf einen Trägerkörper sowie deren Laserinitialisierung, die einen wellenlängenspezifischen Effekt über den UV-VIS-IR-Bereich ermöglicht, beschrieben.

Je nach Anwendung können die für eine gewünschte Synthesereaktion ausgewählten Ausgangsstoffe mittels diverser Einbringungs- oder Applizierungsverfahren örtlich exakt matrix- oder schichtenartig in einen inneren und/oder äußeren Bereich eines als Trägerkörper fungierenden Datenträgers gebracht werden. Als dem Trägerkörper zugrundeliegende Grundkomponenten oder Verbundmaterialien werden beispielsweise Papier oder Kunststofffolien, als auch zwischen und/oder auf diesen aufgebrachte Farb-, Kleber- oder Lackschichten verwendet. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Ausgangsstoffe bei der Folienherstellung als zusätzliches Additiv eingebracht. Dies betrifft insbesondere die gängigen Folienherstellungsverfahren, wie Kalandrieren, Extrudieren und Filmgießen. Bei der Papierherstellung lassen sich ebenfalls die für die Synthesereaktion ausgewählten Ausgangsstoffe ebenfalls als zusätzliches Additiv in die Papierpulpe einarbeiten. Die Einarbeitung in Folien und Papiere hat den Vorteil, dass bei der Herstellung von Dokumenten, wie beispielsweise Karten und Ausweisen, im Produktionsprozess selbst keine wesentlichen Eingriffe nötig sind. Durch verschiedene Beschichtungsverfahren, wie Streichen, Spritzen, Sprühen, Coaten, Tauchen, und/oder durch Druckverfahren, wie Offset, Stahlstichdruck, Rastertiefdruck, Flexodruck, Siebdruck, indirekter Hochdruck, Thermotransferdruck, Elektrofotografie und Ink-Jet Verfahren lassen sich die für eine gewünschte Synthesereaktion ausgewählten Ausgangsstoffe in und/oder auf den Trägerkörper bringen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein mit den Ausgangsstoffen hochgefüllter Siebdruckfirnis auf eine opake Kunststoffolie verdruckt und mit mehreren Lagen Kunststoffolie überlaminiert. Diese Vorgehensweise stellt eine besonders flexible Ausführungsform dar, da dadurch innen liegende Drucke bei der Herstellung von Verbundmaterialien, wie Karten, Ausweisen aus Vollkunststoff oder Papier-Kunststoff-Verbindungen, leicht zu bewerkstelligen sind.

- 14 -

Selbstverständlich sind neben den im Ausführungsbeispiel folgend genannten Komplexbildungs- und Redoxreaktionen der im Trägerkörper vorgehaltenen Ausgangsstoffe auch andere Synthesereaktionen denkbar, wie z.B. Eliminierungen, bei denen ein Teil des Moleküls abgespalten wird, womit sich auch dessen physikalische Eigenschaften ändern, oder Additionen, bei der neue kovalente Bindungen geknüpft werden und somit einen „neuen“ Stoff generieren, oder Substitutionsreaktionen, bei der z.B. Liganden eines Komplexes ausgetauscht werden.

Beispiel 1: Blaue Laser-Beschriftung

Eine stöchiometrische Mischung der anorganischen Ausgangsstoffe aus Kobalt(II)-nitrat mit Aluminiumsulfat und einem Binder wird z.B. über Siebdruck auf eine Kunststoffkarte gedruckt. Optional enthält das Gemisch noch „Iridin“ (< 0,5 Gewichtsprozent). Diese Kunststoffkarte kann anschließend noch mit einer NIR-durchlässigen Overlayfolie laminiert werden. Bei der Bestrahlung mit einem Nd:YAG-Laser tritt an dem dadurch erzeugten hot-spot oder der heißen Stelle die Reaktion zum Kobalt-Spinell CoAl_2O_3 , in der Literatur bekannt als Thenards-Blau, ein. Das „Iridin“ dient dabei in der erweiterten Rezeptur als die Laserstrahlung absorbierender Hilfsstoff, um die Laserstrahlung zu den Ausgangsstoffen zu transferrieren und damit auf die Ausgangsstoffe hin zu fokussieren und/oder die zur Reaktion erforderliche Laserenergie zu minimieren. Eine zu starke Laserbestrahlung führt nämlich üblicherweise zur Carbonisierung, welche den blauen Farbeindruck minimieren oder überdecken kann.

Die Reaktion zu Thenards-Blau kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:



In **Figur 1** ist schematisch ein in eine Matrix 1 eingebettetes Pigment 2, „Iridin“, gezeigt, das in seinem Glimmerkern 4 das eingestrahlte Laserlicht 6 absorbiert und es, wie in Figur 1 durch einen Blitz 8 symbolisiert ist, über Interferenzeffekte zu den an seiner Grenzfläche 10 in der Matrix 1 befindlichen anorganischen Ausgangsstoffen $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und Al_2O_3 transferriert. Damit entsteht an der Grenzfläche 10 des Pigments 2 ein hot-spot 12, so dass die in Beispiel 1 beschriebene Reaktion unter Farbänderung initiiert wird.

Beispiel 2: Grüne Laser-Beschriftung

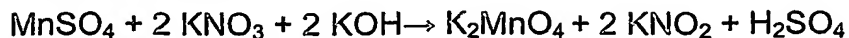
Eine stöchiometrische Mischung der anorganischen Ausgangsstoffe aus 2 Kobalt(II)-nitrat mit 1 Zinkoxid wird im Ausführungsbeispiel bei der Folienherstellung z.B. im Kalandrierprozess als Additiv hinzugegeben. Optional enthält das Gemisch noch Anteile an „Iridin“ (< 0,5 Gewichtsprozent). Diese Folie wird im Ausführungsbeispiel anschließend mit anderen Komponenten zu einer Kunststoffkarte zusammengefügt, die nur mit einer NIR-durchlässigen Overlayfolie bedeckt ist. Bei der Bestrahlung mit einem Nd:YAG-Laser tritt an dem dadurch erzeugten hot-spot oder der heißen Stelle die Reaktion zum Zink-Kobalt-Spinell ZnCo_2O_4 , in der Literatur bekannt als Rinmanns-Grün, ein. Das „Iridin“ dient dabei in der erweiterten Rezeptur wiederum als die Laserstrahlung absorbierender Hilfsstoff, um die Laserstrahlung auf die Ausgangsstoffe hin zu fokussieren und/oder die zur Reaktion erforderliche Laserenergie zu minimieren. Eine zu starke Laserbestrahlung führt nämlich üblicherweise zur Carbonisierung, welche den grünen Farbeindruck minimieren oder überdecken kann.

Die Reaktion zu Rinmanns-Grün kann mit folgender Gleichung beschrieben werden: $2 \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{ZnO} \rightarrow \text{ZnCo}_2\text{O}_4 + 4 \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$

Beispiel 3: Blaue („Cyane“) Laser-Beschriftung

Eine stöchiometrische Mischung der anorganischen Ausgangsstoffe aus rosafarbenem Mangan(II)-sulfat mit 2 Kaliumnitrat und 2 Kaliumhydroxid wird im Ausführungsbeispiel bei der Hotmelt-Folienherstellung als Additiv zu einem Kleber hinzugegeben. Optional enthält das Gemisch noch Anteile an „Iridin“ (< 0,5 Gewichtsprozent). Diese Folie wird im Ausführungsbeispiel anschließend mit anderen Komponenten zu einer Kunststoffkarte zusammengefügt, die nur mit einer NIR-durchlässigen Overlayfolie bedeckt ist. Bei der Bestrahlung mit einem Nd:YAG-Laser tritt an dem dadurch erzeugten hot-spot oder der heißen Stelle die auch als Oxidationsschmelze bekannte Reaktion zum grün-blauen („cyanen“) Manganat ein. Das „Iridin“ dient dabei in der erweiterten Rezeptur wiederum als die Laserstrahlung absorbierender Hilfsstoff, um die Laserstrahlung auf die Ausgangsstoffe hin zu fokussieren und/oder die zur Reaktion erforderliche Laserenergie zu minimieren. Eine zu starke Laserbestrahlung führt nämlich üblicherweise zur Carbonisierung, welche den grün-blauen („cyanen“) Farbeindruck minimieren oder überdecken kann.

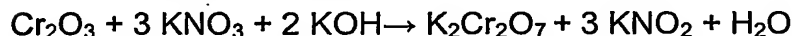
Die Reaktion zum grün-blauen („cyanen“) Manganat kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:



Beispiel 4 a) Gelbe („Yellow“) Laser-Beschriftung und b) Grüne Laser-Beschriftung

a) Eine stöchiometrische Mischung der anorganischen Ausgangsstoffe aus grünem Chrom(III)-oxid mit 3 Kaliumnitrat und 2 Kaliumhydroxid wird analog zu einem der Beispiele 1 bis 3 in eine Matrix eingebracht. Auf den Einsatz von „Iridin“ kann in diesem Ausführungsbeispiel verzichtet werden, da Cr^{3+} sehr gut im roten Spektralbereich absorbiert. Bei der Bestrahlung mit einem leistungsstarken Farbstoff- oder Halbleiter-Laser mit roter Emission (630 – 690 nm) tritt an dem dadurch erzeugten hot-spot oder der heißen Stelle die auch als Chrom-Oxidationsschmelze bekannte Reaktion zum gelb-orangen („yellow“) Dichromat (Cr^{6+}) ein.

Die Redoxreaktion zum gelb-orangen („yellow“) Dichromat kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:



b) Als Farbreaktion von gelb nach grün eignet sich die auch als „klassischer Alkoholtest“ im Prüfröhrchen bekannte Reaktion vom gelben Kaliumchromat (Cr^{6+}) mit Propanol, das in vielen Druckadditiven zumindest in Spuren vorhanden ist, zum grünen Chrom(III)-oxid nach der Gleichung:



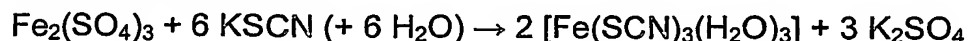
Bei einer Implementierung in einem Trägerkörper ist die Mobilität des Systems beispielsweise durch Einlaminierung zu minimieren, um gesundheitliche Gefahren, die von den giftigen Chromaten ausgehen können, auszuschließen.

In **Figur 2** ist schematisch ein in eine Matrix 1 eingebettetes Pigment 2, gelbes Chromat (Cr^{6+}), gezeigt, wobei die Matrix 1 als Reduktionsmittel 14 Spuren eines Alkohols (R-OH) enthält. Der Blitz 8 symbolisiert einen durch das eingestrahlte Laserlicht 6 induzierten hot-spot 12 oder eine heiße Stelle an der Grenzfläche 10 des Pigments 2 (Cr^{6+})

zur Matrix 1. Dort wird der Alkohol zu einem Aldehyd (R-HO) oxidiert und das Cr^{6+} zum grünen Cr^{3+} reduziert nach der in Beispiel 4b) beschriebenen Gleichung.

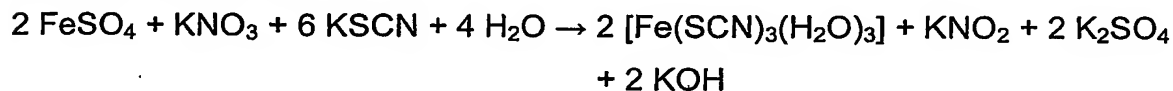
Beispiel 5: Rote („Magenta“) Laser-Beschriftung

a) Eisen in der Oxidationsstufe +3, z.B. Eisen(III)-sulfat, bildet mit Thiocyanaten auch im nicht wässrigen Medium einen tiefroten („magenta“), charakteristischen Komplex nach der Gleichung:



Die Komplexbildung findet dabei bereits beim Verreiben der Ausgangsstoffe miteinander statt, so dass das Eisen(III)-sulfat verkapselt in die Matrix eingebracht wird und erst die Laserstrahlung die Verkapselung aufbricht, um die Reaktion unter Farbänderung anzuregen.

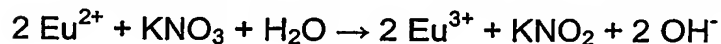
b) Eisen(II)-sulfat bedarf keiner Verkapselung. Es wird mit Kaliumnitrat und Kaliumthiocyanat und Wasser durch die Lasereinwirkung zu Eisen mit der Oxidationsstufe +3 oxidiert, welches sofort zu dem tiefroten („magenta“), charakteristischen Komplex reagiert nach der Gleichung:



Beispiel 6: Rote fluoreszierende Laser-Beschriftung

Europium mit der Oxidationsstufe +2 zeigt bei Oxidation mit Salpeter zur Oxidationsstufe +3 nach einer Laserbestrahlung in einer blau fluoreszierenden Umgebung eine örtlich begrenzte rote Fluoreszenz.

Die Redoxreaktion kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:



Beispiel 7: Mehrfarbige Laser-Beschriftung

Des Weiteren lassen sich die in den Beispielen 3, 4 und 5 vorgestellten Ausgangsstoffe für ihre laserinduzierten charakteristischen Farbreaktionen jeweils untereinander kombiniert in verschiedenen voneinander abgegrenzten Schichten 16a-d, die jeweils einen Trägerkörper mit einer entsprechend reaktionsfähigen Matrix darstellen, einbetten, wie in **Figur 3** gezeigt. Im Ausführungsbeispiel ist ein Folienverbundaufbau mit vier unter-

schiedlich dotierten Schichten 16a-d vorgesehen, wobei die unterste Schicht 16a mit MnSO_4 , KNO_3 und KOH (Beispiel 3), die zweitunterste Schicht 16b mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und KSCN (Beispiel 5), die dritte Schicht 16c von unten mit Cr_2O_3 , KNO_3 und KOH (Beispiel 4) sowie die oberste Schicht 16d mit „Iridin“ dotiert ist. Die jeweilige Synthesereaktion wird durch die Bestrahlung mit einem Nd:YAG-Laser initiiert. Der Laser wird dazu, z.B. durch eine konfokale Optik, auf ausgewählte Volumensegmente 18a-d innerhalb der jeweiligen Schicht 16a-d (z-Koordinate) an bestimmten Positionen (x-y-Koordinaten) fokussiert. Es werden dabei Auflösungen von etwa 10 μm in x-y-Richtung und von etwa 30 μm in z-Richtung erreicht. Aufgrund der vergleichsweise geringen Fokussierungsschärfe in z-Richtung wird jede Schicht 16a-d einzeln abgerastert, um an den ausgewählten Volumensegmenten 18a-d die Synthesereaktion durchzuführen. Dabei wird im Ausführungsbeispiel in der untersten Schicht 16a durch die Umsetzung von MnSO_4 mit KNO_3 und KOH eine Farbänderung zu Blau („Cyan“) erreicht (Beispiel 3). Im zweiten Schritt wird dann der Laser auf die zweitunterste Schicht 16b eingestellt und innerhalb dieser auf die gewünschten x-y-Positionen fokussiert. Hier wird infolge der Bestrahlung durch Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ mit KSCN eine Farbänderung zu Rot („Magenta“) erzeugt (Beispiel 5). Analog wird in der dritten Schicht 16c von unten die Reaktion von Cr_2O_3 , KNO_3 und KOH in den ausgewählten Volumensegmenten 18c induziert und damit die Farbänderung zu Gelb („Yellow“) erreicht (Beispiel 4). Abschließend wird im Ausführungsbeispiel in der mit „Iridin“ dotierten obersten Schicht 16d die ortsauflöste Bestrahlung durchgeführt. Dabei wird in den ausgewählten Volumensegmenten 18d durch die lokale Überhitzung eine graue bis schwarze Farbänderung erzeugt, die den Kontrast darstellt. Wird der Folienverbundaufbau nach dem laserinduzierten Beschriftungsprozess senkrecht zu den Schichten 16a-d betrachtet, ergibt sich durch die Überlagerung der einzelnen eingefärbten Volumensegmente 18a-d ein vollfarbiges CMYK-Bild durch subtraktive Farbmischung. Durch die oben genannten Ortsauflösungen sind Bilder mit einer Auflösung von mehr als 600 dpi möglich, was mithin der Standardauflösung von modernen Farbdruckern entspricht.

Bezugszeichenliste

| | | |
|----|-------|---------------------------|
| | 1 | Matrix |
| 5 | 2 | Pigment |
| | 4 | Glimmerkern |
| | 6 | eingestrahktes Laserlicht |
| | 8 | Blitz |
| | 10 | Grenzfläche |
| 10 | 12 | hot-spot |
| | 14 | Reduktionsmittel |
| | 16a-d | Schicht |
| | 18a-d | Volumensegmente |

15

20

25

30

- 20 -

Ansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung einer Information in und/oder auf einem Trägerkörper, bei dem für eine Anzahl von im und/oder auf dem Trägerkörper vorgehaltenen Ausgangsstoffen in einem lokalisierten Teilbereich des Trägerkörpers durch Laserbestrahlung diejenigen Reaktionsbedingungen eingestellt werden, die die Ausgangsstoffe zu einer Synthesereaktion veranlassen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Synthesereaktion eine Addition, eine Eliminierung, eine Substitution, eine Redoxreaktion oder eine Komplexbildungsreaktion eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem als Ausgangsstoffe der Synthesereaktion anorganische Stoffgemische eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Ausgangsstoffe derart gewählt werden, dass sie zu einer Synthesereaktion unter Farbänderung veranlasst werden.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Ausgangsstoffe derart gewählt werden, dass das Produkt der jeweiligen Synthesereaktion jeweils einer Grundfarbe eines CMYK-Farbschemas zugeordnet ist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem Ausgangsstoffe von Synthesereaktionen unterschiedlicher Eigenschaftsänderungen, insbesondere Farbänderungen, in voneinander abgegrenzten Volumensegmenten (18a-d) im Trägerkörper vorgehalten werden.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem Ausgangsstoffe von Synthesereaktionen unterschiedlicher Eigenschaftsänderungen, insbesondere Farbänderungen, in voneinander abgegrenzten Schichten (16a-d) im Trägerkörper vorgehalten werden.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem zumindest einer der Ausgangsstoffe gekapselt vorgehalten wird, wobei die Verkapselung derart gewählt wird, dass sie durch die Laserbestrahlung aufgebrochen wird.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die Verkapselung derart gewählt wird, dass sie die Laserstrahlung absorbiert.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem im Trägerkörper die Laserbestrahlung absorbierende Hilfsstoffe oder -schichten eingebettet sind.
10
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem im Trägerkörper für die Synthesereaktion katalytisch wirkende Partikel eingebettet sind.
- 15 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem zur Laserbestrahlung ein Laser mit Emissionen vom UV- bis IR-Bereich eingesetzt wird.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem zur Laserbestrahlung ein Nd:YAG-Laser mit einer Emissionswellenlänge von 1064 nm eingesetzt wird.
20
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem als Grundkomponenten des Trägerkörpers die Laserbestrahlung nicht absorbierende Stoffe, wie Papier, Kunststofffolien und/oder eine Farb-, Kleber- und/oder Lack-
25 schicht vorgesehen sind, die zur fälschungssicheren Kennzeichnung oder zur maschinellen Verifizierung und gleichzeitigen Entwertung von Dokumenten, beschriftet oder markiert werden.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die im
30 und/oder auf dem Trägerkörper vorgehaltenen Ausgangsstoffe bei der Folien- oder Papierherstellung als zusätzliches Additiv eingebracht und/oder durch Beschichtungsverfahren, wie Streichen, Spritzen, Sprühen, Coaten, Tauchen, und/oder durch Druckverfahren, wie Offset, Stahlstichdruck, Rastertiefdruck,

- 22 -

Flexodruck, Siebdruck, indirekter Hochdruck, Thermotransferdruck, Elektrofotografie und Ink-Jet Verfahren in und/oder auf den Trägerkörper gebracht werden.

- 5 16. Trägerkörper, insbesondere für das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, in und/oder auf dem eine Anzahl von Ausgangsstoffen derart vorgehalten ist, dass laserinduziert die Reaktionsbedingungen für eine Synthesereaktion der Ausgangsstoffe einstellbar sind.
- 10 17. Trägerkörper nach Anspruch 16, bei dem als Grundkomponenten des Trägerkörpers die Laserbestrahlung nicht absorbierende Stoffe, wie Papier, Kunststofffolien und/oder eine Farb-, Kleber- und/oder Lackschicht vorgesehen sind.
18. Trägerkörper nach Anspruch 16 oder 17, bei dem als Ausgangsstoffe der Synthesereaktion anorganische Stoffgemische eingesetzt sind.
- 15 19. Trägerkörper nach einem der Ansprüche 16 bis 18, bei dem die Ausgangsstoffe derart gewählt sind, dass das Produkt der jeweiligen Synthesereaktion jeweils einer Grundfarbe eines CMYK-Farbschemas zugeordnet ist.
- 20 20. Trägerkörper nach Anspruch 19, bei dem für ein Produkt mit der Zuordnung zu der Farbe Blau („Cyan“) als Ausgangsstoffe MnSO_4 , KNO_3 und KOH vorgehalten sind.
- 25 21. Trägerkörper nach Anspruch 19 oder 20, bei dem für ein Produkt mit der Zuordnung zu der Farbe Rot („Magenta“) als Ausgangsstoffe $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und KSCN vorgehalten sind.
- 30 22. Trägerkörper nach einem der Ansprüche 19 bis 21, bei dem für ein Produkt mit der Zuordnung zu der Farbe Gelb („Yellow“) als Ausgangsstoffe Cr_2O_3 , KNO_3 und KOH vorgehalten sind.

23. Trägerkörper nach einem der Ansprüche 19 bis 22, bei dem für ein Produkt mit der Zuordnung zu der Farbe Blau als Ausgangsstoffe Cu^{2+} und NH_3 oder die Substanzen $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und Al_2O_3 und/oder für ein Produkt mit der Zuordnung zu der Farbe Grün als Ausgangsstoffe $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und ZnO oder die Substanzen K_2CrO_4 und $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ vorgehalten sind.
24. Trägerkörper nach einem der Ansprüche 16 bis 23, bei dem Ausgangsstoffe von Synthesereaktionen unterschiedlicher Eigenschaftsänderungen, insbesondere Farbänderungen, in voneinander abgegrenzten Volumensegmenten (18a-d) Trägerkörper vorgehalten sind.
25. Trägerkörper nach einem der Ansprüche 16 bis 24, bei dem Ausgangsstoffe von Synthesereaktionen unterschiedlicher Eigenschaftsänderungen, insbesondere Farbänderungen, in voneinander abgegrenzten Schichten (16a-d) im Trägerkörper vorgehalten sind.
26. Trägerkörper nach einem der Ansprüche 16 bis 25, in dem die Laserbestrahlung absorbierende Hilfsstoffe oder -schichten eingebettet sind.
27. Trägerkörper nach Anspruch 26, bei dem für die Zuordnung zu Kontrast oder Schwarz als ein die Laserbestrahlung absorbierender Hilfsstoff ein Glimmer- oder Farb-Pigment vorgehalten ist.
28. Trägerkörper nach einem der Ansprüche 16 bis 27, in dem zumindest einer der Ausgangsstoffe einer Synthesereaktion gekapselt vorgehalten ist, wobei die Verkapselung derart gewählt ist, dass sie durch die Laserbestrahlung aufgebrochen wird.
29. Trägerkörper nach Anspruch 28, bei dem die Verkapselung derart gewählt ist, dass sie die Laserbestrahlung absorbiert.
30. Trägerkörper nach einem der Ansprüche 16 bis 29, in dem für die Synthesereaktion katalytisch wirkende Partikel eingebettet sind.

- 24 -

31. Verwendung eines Trägerkörpers nach einem der Ansprüche 16 bis 30 als Wert- und/oder Sicherheitsdokument, wie Ausweis, Führerschein, Kredit- oder Krankenkarte, oder als Ticket oder Folie u.a.

1/2

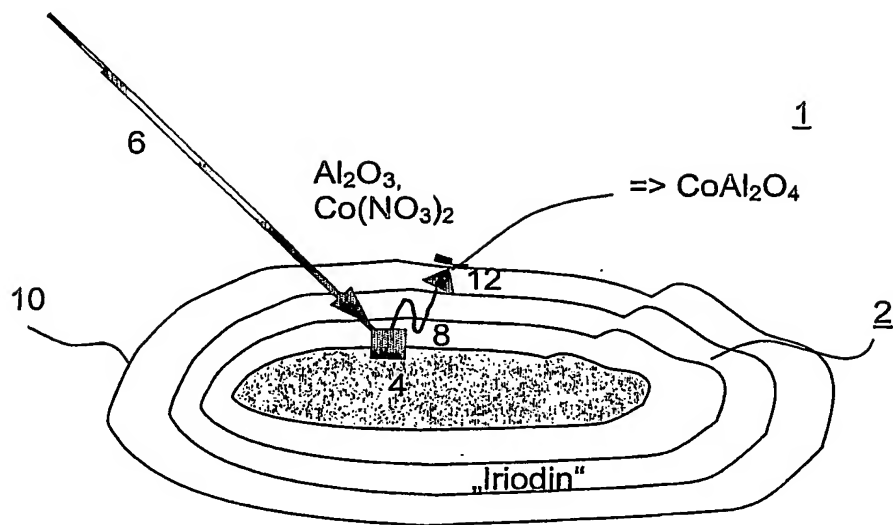


Fig. 1

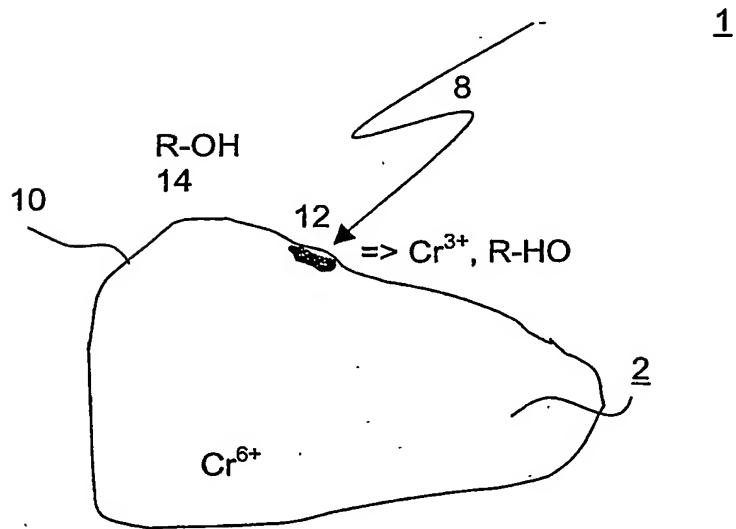
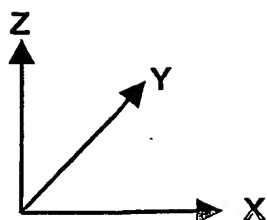


Fig. 2

2/2



| | |
|------|---|
| 16 d | „Iridin“ |
| 16 c | Cr_2O_3 & KNO_3 & KOH |
| 16 b | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ & KSCN |
| 16 a | MnSO_4 & KNO_3 & KOH |



| | |
|------|---|
| 16 d | „Iridin“ |
| 16 c | Cr_2O_3 & KNO_3 & KOH |
| 16 b | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ & KSCN |
| 16 a | 18 a |

| | |
|------|---|
| 16 d | „Iridin“ |
| 16 c | Cr_2O_3 & KNO_3 & KOH |
| 16 b | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ & KSCN |
| 16 a | 18 a |



| | |
|------|---|
| 16 d | „Iridin“ |
| 16 c | Cr_2O_3 & KNO_3 & KOH |
| 16 b | 18 b |
| 16 a | 18 a |

| | |
|------|---|
| 16 d | „Iridin“ |
| 16 c | Cr_2O_3 & KNO_3 & KOH |
| 16 b | 18 b |
| 16 a | 18 a |



| | |
|------|----------|
| 16 d | „Iridin“ |
| 16 c | 18 c |
| 16 b | 18 b |
| 16 a | 18 a |

| | |
|------|----------|
| 16 d | „Iridin“ |
| 16 c | 18 c |
| 16 b | 18 b |
| 16 a | 18 a |



| | |
|------|------|
| 16 d | 18 d |
| 16 c | 18 c |
| 16 b | 18 b |
| 16 a | 18 a |

Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003218

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B41M5/26 B41M3/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B41M B42D G06K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | DE 100 53 264 A (ORGA KARTENSYSTEME GMBH) 8 May 2002 (2002-05-08) column 1, line 1 - line 7 column 1, line 54 - column 2, line 20 column 2, line 58 - line 62 claims 1,2,8-11 | 1-31 |
| X | WO 02/068205 A (SHERWOOD TECHNOLOGY LIMITED) 6 September 2002 (2002-09-06) page 1, line 29 - page 2, line 2 page 2, line 20 - page 3, line 18 claims 1,6; examples 1-16 -/-- | 1-30 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 July 2004

Date of mailing of the international search report

04/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bacon, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003218

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | <p>WO 01/09230 A (NOKIA MOBILE PHONES LIMITED) 8 February 2001 (2001-02-08)</p> <p>page 1, line 1 - line 4</p> <p>page 2, line 1 - page 3, line 5</p> <p>page 4, line 29 - page 5, line 2</p> <p>page 8, line 9 - line 11</p> <p>page 8, line 25 - page 9, line 2</p> <p>claims 1,3,15,16</p> <p>-----</p> | 1-30 |
| X | <p>WO 02/096662 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 5 December 2002 (2002-12-05)</p> <p>claims 1,2,6,13-16,19,20</p> <p>page 1, line 4 - line 6</p> <p>page 7, line 12 - line 21</p> <p>page 9, line 8 - line 22</p> <p>example 1</p> <p>-----</p> | 1-30 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/003218

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 10053264 | A | 08-05-2002 | DE 10053264 A1 | 08-05-2002 |
| | | | AU 2361002 A | 06-05-2002 |
| | | | WO 0235444 A1 | 02-05-2002 |
| | | | EP 1328893 A1 | 23-07-2003 |
| WO 02068205 | A | 06-09-2002 | EP 1365923 A1 | 03-12-2003 |
| | | | WO 02068205 A1 | 06-09-2002 |
| | | | GB 2374561 A ,B | 23-10-2002 |
| | | | US 2003186001 A1 | 02-10-2003 |
| WO 0109230 | A | 08-02-2001 | GB 2352824 A | 07-02-2001 |
| | | | AU 7407500 A | 19-02-2001 |
| | | | WO 0109230 A1 | 08-02-2001 |
| WO 02096662 | A | 05-12-2002 | US 2002187426 A1 | 12-12-2002 |
| | | | EP 1392518 A1 | 03-03-2004 |
| | | | WO 02096662 A1 | 05-12-2002 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003218

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B41M5/26 B41M3/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B41M B42D G06K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Beiz. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | DE 100 53 264 A (ORGA KARTENSYSTEME GMBH) 8. Mai 2002 (2002-05-08) Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 7 Spalte 1, Zeile 54 - Spalte 2, Zeile 20 Spalte 2, Zeile 58 - Zeile 62 Ansprüche 1,2,8-11 | 1-31 |
| X | WO 02/068205 A (SHERWOOD TECHNOLOGY LIMITED) 6. September 2002 (2002-09-06) Seite 1, Zeile 29 - Seite 2, Zeile 2 Seite 2, Zeile 20 - Seite 3, Zeile 18 Ansprüche 1,6; Beispiele 1-16 | 1-30 |

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

27. Juli 2004

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

04/08/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bacon, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/003218

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|---|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | <p>WO 01/09230 A (NOKIA MOBILE PHONES LIMITED) 8. Februar 2001 (2001-02-08)</p> <p>Seite 1, Zeile 1 - Zeile 4</p> <p>Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 5</p> <p>Seite 4, Zeile 29 - Seite 5, Zeile 2</p> <p>Seite 8, Zeile 9 - Zeile 11</p> <p>Seite 8, Zeile 25 - Seite 9, Zeile 2</p> <p>Ansprüche 1,3,15,16</p> <p>-----</p> | 1-30 |
| X | <p>WO 02/096662 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 5. Dezember 2002 (2002-12-05)</p> <p>Ansprüche 1,2,6,13-16,19,20</p> <p>Seite 1, Zeile 4 - Zeile 6</p> <p>Seite 7, Zeile 12 - Zeile 21</p> <p>Seite 9, Zeile 8 - Zeile 22</p> <p>Beispiel 1</p> <p>-----</p> | 1-30 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003218

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 10053264 | A | 08-05-2002 | DE 10053264 A1 | 08-05-2002 |
| | | | AU 2361002 A | 06-05-2002 |
| | | | WO 0235444 A1 | 02-05-2002 |
| | | | EP 1328893 A1 | 23-07-2003 |
| WO 02068205 | A | 06-09-2002 | EP 1365923 A1 | 03-12-2003 |
| | | | WO 02068205 A1 | 06-09-2002 |
| | | | GB 2374561 A ,B | 23-10-2002 |
| | | | US 2003186001 A1 | 02-10-2003 |
| WO 0109230 | A | 08-02-2001 | GB 2352824 A | 07-02-2001 |
| | | | AU 7407500 A | 19-02-2001 |
| | | | WO 0109230 A1 | 08-02-2001 |
| WO 02096662 | A | 05-12-2002 | US 2002187426 A1 | 12-12-2002 |
| | | | EP 1392518 A1 | 03-03-2004 |
| | | | WO 02096662 A1 | 05-12-2002 |